

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329722

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

---

(51)Int.Cl. C08F 8/28

---

(21)Application number : 05-117370 (71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 19.05.1993 (72)Inventor : NAKAMURA GENICHI

ITO KOJI

AMIYA TSUYOSHI

---

(54) POLYETHYLENE WITH ONE MODIFIED MOLECULAR TERMINAL AND  
ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a highly polar, highly reactive new polyethylene having  
one molecular terminal modified with a hydroxyl group, etc., at a high purity.

CONSTITUTION: Ethylene is subjected to living polymn. using a 1-6C linear or

branched alkyl lithium-compd./tert. diamine initiator, oxidized with oxygen or reacted with formaldehyde, and, if necessary, neutralized with an acid to give a polyethylene having one modified molecular terminal of the formula:  $R_1-(CH_2CH_2)_n-(O)_x-A$  wherein  $R_1$  is a 1-7C linear or branched satd. hydrocarbon group;  $n$  is an integer of 10-1,000;  $x$  is a real number of 0.9-1; and  $A$  is H or an alkali metal.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329722

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 11 月 29 日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 F 8/28

識別記号

M G Y

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 ○ L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-117370

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 5 月 19 日

(71) 出願人 000300918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 14 番 10 号

(72) 発明者 中村 元一

和歌山市湊 1-1

(72) 発明者 伊藤 康志

和歌山市西浜 1130

(72) 発明者 網屋 毅之

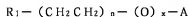
和歌山市弘西 674-71

(74) 代理人 弁理士 古谷 肇 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 片末端変性ポリエチレンおよびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 炭素数 1 から 6 の直鎖または分岐のアルキルリチウム化合物 / 3 級ジアミン系調剤を用いてエチレンをリビング重合させ、これを酸素酸化し、或いはこれにホルムアルデヒドを反応させ、必要に応じて酸で中和処理することにより、次式で表される片末端変性ポリエチレンを得る。

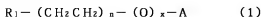


(式中、 $R_1$  は炭素数 1 から 7 の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、 $n$  は 10 ~ 1000 の整数、 $x$  は 0、9 ~ 1 の実数、 $A$  は水素又はアルカリ金属である。)

【効果】 極性及び反応性の高い、水酸基等を片末端に有する新規なポリエチレンを高純度で得ることが出来る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式(1)で表される、片末端変性ポリエチレン。



(式中、 $R_1$ は炭素数1から7の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、 $n$ は10～1000の整数、 $x$ は0.9～1の実数、 $A$ は水素又はアルカリ金属である。)

【請求項2】 1)炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルチウム／3級ジアミン系調剤剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2)酸素酸化を行う段階、とからなる、請求項1記載の片末端変性ポリエチレンの製造方法。

【請求項3】 3)酸で中和処理する段階をさらに含む、請求項2の片末端変性ポリエチレンの製造方法。

【請求項4】 1)炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルチウム／3級ジアミン系調剤剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2)ホルムアルデヒドを反応させる段階、とからなる、請求項1記載の片末端変性ポリエチレンの製造方法。

【請求項5】 3)酸で中和処理する段階をさらに含む、請求項4の片末端変性ポリエチレンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、分子の片末端に官能基を有する変性ポリエチレン及びその製造方法に関し、より詳しくは、分子の片末端が水酸基又はアルカリ金属アルコキシドとされたポリエチレン及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンはコスト的、機械的等の特性に優れ、広範囲に利用されているが、その分子構造中に極性基を有しないことから、接着性、印刷性、他の樹脂との相溶性等の界面物性が劣っている。そこでこれらの欠点を補うため、ポリエチレンに極性基を導入することが従来から試みられている。例えば、高圧法により酢酸ビニル、メタクリル酸エステル等の極性モノマーと共重合する方法、或いは既存のポリエチレンに対し、過酸化物の存在下に極性モノマーをグラフト重合する方法等が知られている。しかしながら、高圧共重合法によっては低密度ポリエチレンの変性体しか得られず、またグラフト重合法ではホモポリマーが副生したり変性量の制御が困難であるなど、構造を自在に制御した極性基導入ポリエチレンを得ることは一般に困難であった。

【0003】 ところで、チルチウム／3級ジアミン系調剤剤によりエチレンのアニオンリビング重合が可能であることはよく知られているが、アニオンリビング重合で得られるエチレンのリビング末端は、各種の官能基に変換することができる。例えばBerghreiterら(J. Polym. Sci., Polym. Chem. 27: 4205-4226 (1989))は、リビングポリエチレン末端に二酸化炭素、エチレン

オキシド、ハロゲン化アルキル等の求電子試薬を反応させることで末端に官能基を導入し、さらにこれら他官能基に変換することを報告している。そして水酸基の導入に関して、エチレンオキシドの付加あるいはカルボキシル変性後の還元法を提案している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記Berghreiterらの方法はいずれも反応率が低く、リビングポリエチレン末端に対する水酸基の導入率は、良くても75%程度に留まっている。また、アニオンリビング末端と上記のような求電子試薬との反応は、極性溶媒中では例えば-78℃～0℃といった低温であれば高い収率で進行するが、非極性溶媒中では副反応が多い。エチレンのアニオン重合を行う溶媒はヘキサン、ヘプタン等の非極性炭化水素であり、従って副産物を高収率で得ることができないという問題がある。また従来のエチレンのアニオン重合は、生成するオリゴマーの溶解性が低いことから比較的高温で取り扱われる場合が多いが、そのような場合にリビング末端の失活により、官能基による末端変換率が低くなってしまいう問題もある。

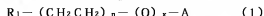
【0005】 一方、アルキルアルミニウムにエチレンを付加させた後、酸素酸化を行うことで低分子量の直鎖アルコールを得る方法が、チーグラー-法アルコールとして周知である。しかしこの方法は脱離反応によるオレフィンの副生が多く、片末端に水酸基を有する高分子量のポリエチレンの合成には不適である。

【0006】 かかる実状において、本発明者らはリビングポリエチレンに特定のカルボニル化合物を反応させて片末端に水酸基を有する新規なポリエチレンを得る方法を見出し、これに関する提案を行った。しかしながら、この変性ポリエチレンは2級または3級の水酸基を有するものであり、1級水酸基を持つものではなかった。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは、反応性に富む1級水酸基変性ポリエチレンを得べく、さらに検討を加えた結果、リビングポリエチレンを酸素酸化する方法、及びリビングポリエチレンにホルムアルデヒドを反応させる方法により、水酸基変性ポリエチレンを高収率かつ高純度で得られることを見出し、本発明に至ったものである。

【0008】 即ち本発明は、式(1)で表される、片末端変性ポリエチレンを提供する。



(式中、 $R_1$ は炭素数1から7の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、 $n$ は10～1000の整数、 $x$ は0.9～1の実数、 $A$ は水素又はアルカリ金属である。) 本発明は、また、

1)炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルチウム／3級ジアミン系調剤剤を用いてエチレンをリビング重

合させる段階と、

2) 酸素酸化を行う段階、とからなる、片末端変性ポリエチレンの製造法を提供する。或いはまたこの製造法は、2) の酸素酸化を行う段階に代えて、

2) ホルムアルデヒドを反応させる段階を実行することによっても実施できる。そしてこれらにより得られた生成物は、必要に応じて

3) 酸で中和処理する段階を付加することにより処理される。

【0009】本発明の片末端変性ポリエチレンは、通常のOH基を有するものに加えて、O11、ONa、OK等のアルカリ金属アルコキシドを有するものをも包含する。通常の極性基としてはOH基が好適に用いられるが、反応に供する場合はアルカリ金属アルコキシドが好適に用いられることが多い。このようなアルカリ金属アルコキシドは、OH基変性ポリエチレンを、当業者が同様の方法により、アルカリ金属、アルカリ金属水素化合物等で処理することで得ることができる。

【0010】水酸基の導入量は実質的には100%であるが、製造時に防止しきれない不慮の失活反応により、10%以内の範囲で水酸基を有さない分子も含まれる。

【0011】本発明の片末端変性ポリエチレンの他方の末端は、炭素数1から7の直鎖または分岐の飽和炭化水素基である。即ちメチル基、エチル基、n-ブチル基などであり、短鎖分岐の具体例としては、2-メチル基、3-メチル基、2, 2-ジメチル基等が挙げられる。これらの末端の分岐鎖は、生成ポリエチレンの物性に対し、その重合度が低い場合には融点を低下させるなどの変化を発現するが、重合度が高い場合は何等影響を及ぼさない。

【0012】本発明の片末端変性ポリエチレンは、エチレン繰り返し単位として10~1000の範囲の重合度を有する混合物である。その重合度分布に特に制限はないが、通常は1. 05~5程度である。重合度が概ね300以下の場合には生成ポリエチレンはワックス様の、それ以上ではプラスチック様の物性および物性を示す。

【0013】次に、本発明の片末端変性ポリエチレンの製造法について説明する。まず第一段階として、炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルチウム/3級ジアミンによるエチレンのリビング重合を行う。

【0014】ポリエチレンのリビング重合においては、非極性の脂肪族炭化水素溶液が用いられる。かかる溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロノナン等が挙げられる。好ましくはシクロヘキサンである。

【0015】炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルチウム化合物としては、メチルチウム、エチルチウム、n-ブチルチウム、s-ブチルチウム、t-ブチルチウム等が用いられる。ここで用いるチウム化合物の有機基が、生成するポリエチレンの一方の末

端に導入されることになる。

【0016】3級ジアミンとしては、二つの窒素間の原子数が2でないし3個のものが好適に用いられる。かかるジアミンの具体例としては、テトラメチルエチレンジアミン、ジベンジリジエタン、ジピロリジノエタン、スバルテイン等が挙げられる。

【0017】これらの3級ジアミンは通常、アルキル-アルカリ金属化合物に対して0. 1~1. 0当量用いられる。3級ジアミンの使用量が0. 1当量より少ないと重合が進く、また末端導入反応の収率が低くなり、1. 0当量より多いとリビング末端が失活してしまうものが多いとなる。

【0018】上記のアルキルチウム化合物および3級ジアミンを含む炭化水素溶液にエチレンを導入することで、エチレンのリビング重合が進行する。エチレンの導入圧力に特に制限はないが、1kg/cm<sup>2</sup>~1. 00kg/cm<sup>2</sup>が適当である。1kg/cm<sup>2</sup>より低い場合には重合反応が遅すぎて、経済的ではない。他方、1. 00kg/cm<sup>2</sup>を超える高圧においては重合が進すぎて、反応の制御が困難となる。

【0019】重合は0℃~100℃で好適に行われる。望ましくは20℃~80℃である。反応温度が0℃より低いと重合反応が遅くなり過ぎ、また生成するポリエチレンが沈澱しやすくなるため好ましくない。他方、反応温度が100℃を超えるとリビング末端が失活しやすくなるため好ましくない。

【0020】重合時間は、重合温度、3級ジアミン濃度、エチレン導入圧力等によって異なるが、一般に、0. 1時間から2. 4時間程度である。重合時間を変化させることにより、生成するポリエチレンの分子量を制御することができる。リビング末端の失活を防ぐ点から、重合熱を除去できる限り、重合時間はなるべく短時間であることが好ましい。

【0021】第二段階として、上記方法により生成したリビング末端の酸素酸化、又はこれに代えてホルムアルデヒドとの反応を行う。まず酸素酸化は、所定の分子量に達したリビングポリエチレンを含む反応器内からエチレンガスを除去した後、この反応器内に酸素を導入することで達成される。反応条件によっては、窒素、アルゴン等の不活性ガスで適当な濃度に希釈された酸素を用いて、反応速度を調節することが望ましい。一般にはこの酸素酸化は、乾燥空気を導入することにより達成される。酸素(混合)ガスの導入速度および圧力は、反応速度が制御できる範囲であれば特に制限されない。過酸化物の生成を防ぐためには、微量ずつ導入することが好ましい。酸素酸化反応を行う際の温度についても特に制限はないが、通常は-78℃~100℃、好ましくは-30℃~70℃である。

【0022】酸素酸化に代えてホルムアルデヒドを反応させる方法の場合には、生成する水酸基含有ポリエチレ

ンの炭素数が酸素酸化の場合よりも1個多くなる。ホルムアルデヒドの導入方法としては、窒素等の不活性ガスをを用いて気体状態で反応液に導入する方法、エーテル等の不活性溶媒に溶解して反応液に導入する方法等が用いられる。トリオキサン、パラホルムアルデヒド等を直接添加して反応させることもできるが、副反応を伴うことが多いので注意が必要である。

【0023】ホルムアルデヒドの添加速度に特に制限はないが、発熱を伴うので少量ずつ添加することが望ましい。またその添加量はリビングポリエチレンに対して等モル以上であれば特に制限はないが、通常は1当量ないし10当量である。

【0024】この段階で生成したポリエチレンは分子末端にリチウムアルコキシドを有しており、そのまま別の官能基への変換反応に供することができる。

【0025】第三段階として、上記方法で生成したリチウムアルコキシド末端を適当な酸で処理することで、必要に応じてOH基への変換が行われる。本例に用いる酸に特に制限はないが、通常、メタノール、エタノール等のアルコール類、水、鉱酸等が用いられる。また前述のように、このOH基変性ポリエチレンをアルカリ金属、アルカリ金属水素化物等で処理することで、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属アルコキシドに変換することができる。

【0026】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を更に詳しく説明する。

#### 実施例1

窒素置換した1リットルのオートクレーブ中に、乾燥シクロヘキサン400ml、テトラメチルエチレンジアミン3ml、n-ブチルリチウム(1.6mol/リットル)12.5mlを仕込み、30℃にてエチレンガスを2kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて導入した。30分重合を行ってリビングポリエチレンを合成した。その後、エチレンガスを除去し、反応槽上部のガスを乾燥空気で置換した。30℃で10分間反応させた後、オートクレーブをあげ、内容物を2リットルのメタノール中に投入した。1時間攪拌した後、減圧濾過にて生成した黒体を集め、50℃のオーブンにて真空下に24時間乾燥し、白色黒体10.2gを得た。

【0027】Waters社製の装置を用いたGPC分析(オルトジクロロベンゼン、135℃、ポリエチレン標準サンプルで校正)の結果、生成物の数平均分子量は61

0、重量平均分子量は660(分子量分布1.08)であった。

【0028】<sup>1</sup>H-NMR分析(Bruker社製、200MHz、テトラクロロエチレン、80℃。ロック溶媒としてDMSO-d<sub>6</sub>を二重管で用い、外部標準としてTMSを用いた。)の結果、0.8ppm(トリプレット)に開始末端メチル基、1.2ppm付近に主鎖のメチレン基、3.5ppm(トリプレット)に水酸基のα位メチレンが観察された。各々のシグナルの積分比からこのポリマーの数平均分子量は620、末端水酸基導入率9.2%であることがわかった。

【0029】実施例2

実施例1と同様の方法でリビングポリエチレンを合成し、エチレンガスを除去した後、過剰量(3.0g)の乾燥パラホルムアルデヒドを加えて発生させたホルムアルデヒドガスを、窒素気流を用いて反応槽上部に導入した。ホルムアルデヒドガスを導入しながら30℃で30分間反応を行った後、実施例1と同様の後処理を行い、白色黒体10.4gを得た。実施例1と同様にしてGPC分析して得られた生成物の数平均分子量は650、<sup>1</sup>H-NMR分析による水酸基導入率は9.6%であった。

【0030】比較例1

実施例1と同様の条件で重合を行い、エチレンガスを除去した後、エチレンオキシドガスを2kg/cm<sup>2</sup>の圧力で導入した。10分間反応させた後、反応溶液を2リットルのメタノール中に投入した。1時間攪拌した後、生成した黒体を減圧濾過により集め、50℃のオーブンにて真空下に24時間乾燥した。収量は9.9g、実施例1と同様のGPC分析により求めた分子量は600であった。<sup>1</sup>H-NMR分析の結果、生成物の水酸基導入率は3.5%と低く、また帰属不能ピークが多数認められた。

【0031】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本発明によれば、極性が高くまた反応性に富んだ、水酸基を片末端に有するポリエチレンを高収率かつ高純度で得られる。本発明で得られる変性ポリエチレンはほとんど全ての分子末端に一つずつ1級水酸基を有することから、それ自身でフィラー分散剤、ポリマーブレンド増粘剤、表面改質剤等に好適に用いられる他、更に高機能な変性ポリエチレンの合成中間体としても有用である。